



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
Departamento de Química

Evaluación de los niveles de biocidas antiincrustantes en puertos y marinas de la isla de Gran Canaria. Distribución espacial y temporal.

Álvaro Sánchez Rodríguez

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Julio 2010



1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos



1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo



1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos



1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos

4 Conclusiones



Índice

1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos

4 Conclusiones



La bioincrustación

Definición

Acumulación indeseable de organismos sobre cualquier superficie sumergida.

Efectos sobre la industria naval:

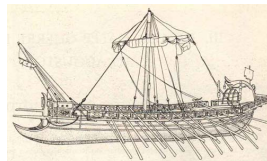
- Aumento de la rugosidad \Rightarrow Mayor consumo, menor maniobrabilidad.
- Deterioro de la superficie.
- Incremento de los costes por mantenimiento.
- Introducción de especies foráneas.



Sistemas antiincrustantes-Biocidas

Empleo de sustancias tóxicas:

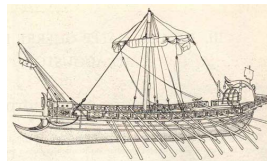
- 700 a.C.: Fenicios, Cartagineses, Romanos, Griegos (cobre, plomo, arsénico, azufre y aceite).



Sistemas antiincrustantes-Biocidas

Empleo de sustancias tóxicas:

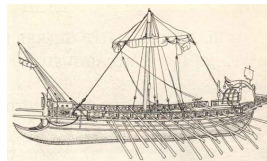
- 700 a.C.: Fenicios, Cartagineses, Romanos, Griegos (cobre, plomo, arsénico, azufre y aceite).
- Siglo XIX: primeras pinturas antiincrustantes (cobre, arsénico o mercurio mezclados con linaza o resina).



Sistemas antiincrustantes-Biocidas

Empleo de sustancias tóxicas:

- 700 a.C.: Fenicios, Cartagineses, Romanos, Griegos (cobre, plomo, arsénico, azufre y aceite).
- Siglo XIX: primeras pinturas antiincrustantes (cobre, arsénico o mercurio mezclados con linaza o resina).
- Siglo XX: comercialización masiva (metales, compuestos orgánicos de mercurio, DDT).



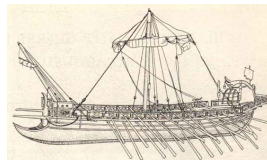
Sistemas antiincrustantes-Biocidas

Empleo de sustancias tóxicas:

- 700 a.C.: Fenicios, Cartagineses, Romanos, Griegos (cobre, plomo, arsénico, azufre y aceite).
- Siglo XIX: primeras pinturas antiincrustantes (cobre, arsénico o mercurio mezclados con linaza o resina).
- Siglo XX: comercialización masiva (metales, compuestos orgánicos de mercurio, DDT).

Biocidas-Óxidos metálicos

- Óxidos de Cobre, Zinc, Hierro y Titanio.



Biocidas-compuestos organometálicos

- Compuestos organometálicos de Plomo, Arsénico, Mercurio.
- Compuestos organoestannicos: TBT y TPT.
- Empleo en pinturas poliméricas: metacrilato de TBT.
- Efectos nocivos sobre organismos marinos.
- Directiva Europea 782/2003: Prohibición.

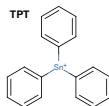
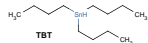


Tabla: Niveles de efectos no observados (NOEC) de TBT sobre especies no objetivo.

| NOEC | Efectos |
|-----------------------|---|
| < 1ng/L | <i>Imposex</i> en gasterópodos. |
| 1 ng/L | Disminución del crecimiento del fitoplancton y zooplancton. |
| < 2 ng/L | Anomalías de calcificación en ostras (<i>C. gigas</i>). |
| 20 ng/L | Disminución de la reproducción en <i>C. gigas</i> . |
| 1-10 $\mu\text{g/L}$ | Disminución de la reproducción en peces. |
| 1-100 $\mu\text{g/L}$ | Comportamiento anómalo en peces. |
| <500 $\mu\text{g/L}$ | Efectos sobre la ecdisis en crustáceos. |



Biocidas-compuestos organometálicos

- Compuestos organometálicos de Plomo, Arsénico, Mercurio.
- Compuestos organoestannicos: TBT y TPT.
- Empleo en pinturas poliméricas: metacrilato de TBT.
- Efectos nocivos sobre organismos marinos.
- Directiva Europea 782/2003: Prohibición.

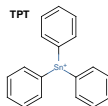
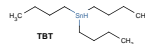


Tabla: Niveles de efectos no observados (NOEC) de TBT sobre especies no objetivo.

| NOEC | Efectos |
|------------|---|
| < 1ng/L | <i>Imposex</i> en gasterópodos. |
| 1 ng/L | Disminución del crecimiento del fitoplancton y zooplancton. |
| < 2 ng/L | Anomalías de calcificación en ostras (<i>C. gigas</i>). |
| 20 ng/L | Disminución de la reproducción en <i>C. gigas</i> . |
| 1-10 µg/L | Disminución de la reproducción en peces. |
| 1-100 µg/L | Comportamiento anómalo en peces. |
| <500 µg/L | Efectos sobre la ecdisis en crustáceos. |



Biocidas-compuestos organometálicos

- Compuestos organometálicos de Plomo, Arsénico, Mercurio.
- Compuestos organoestannicos: TBT y TPT.
- Empleo en pinturas poliméricas: metacrilato de TBT.
- Efectos nocivos sobre organismos marinos.
- **Directiva Europea 782/2003: Prohibición.**

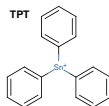
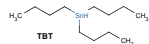


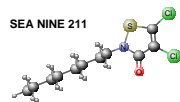
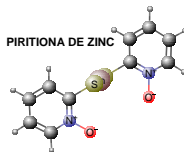
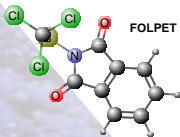
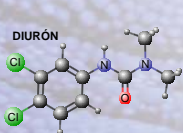
Tabla: Niveles de efectos no observados (NOEC) de TBT sobre especies no objetivo.

| NOEC | Efectos |
|------------|---|
| < 1ng/L | <i>Imposex</i> en gasterópodos. |
| 1 ng/L | Disminución del crecimiento del fitoplancton y zooplancton. |
| < 2 ng/L | Anomalías de calcificación en ostras (<i>C. gigas</i>). |
| 20 ng/L | Disminución de la reproducción en <i>C. gigas</i> . |
| 1-10 µg/L | Disminución de la reproducción en peces. |
| 1-100 µg/L | Comportamiento anómalo en peces. |
| <500 µg/L | Efectos sobre la ecdisis en crustáceos. |



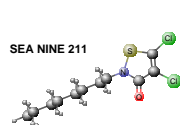
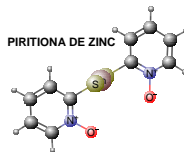
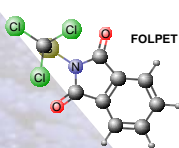
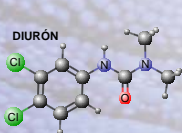
Biocidas-*booster biocides*

- Necesidad del empleo de otro agente biocida: Cobre.
- Ineficaz contra determinadas algas, bivalvos y macrófitos.
- Empleo de otros biocidas para mejorar la eficacia ⇒

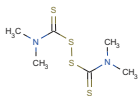


Biocidas-*booster biocides*

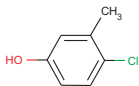
- Necesidad del empleo de otro agente biocida: Cobre.
- Ineficaz contra determinadas algas, bivalvos y macrófitos.
- Empleo de otros biocidas para mejorar la eficacia \Rightarrow *booster biocides*.
 - Pesticidas empleados en agricultura o industria.
 - Desconocimiento de su comportamiento e incidencia sobre el medio marino.
 - Efectos sobre especies no objetivo.
 - Inclusión dentro lista de sustancias prioritarias DMA.
 - Prohibición-restricción UK, Dinamarca, Suecia...



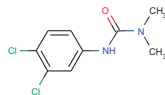
Biocidas-booster biocidas



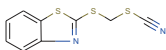
Tiram



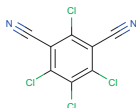
4-Cloro-meta-cresol



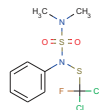
Diurón



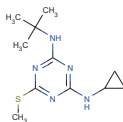
TCMTB



Clorotalonil



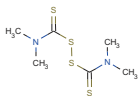
Diclofluaniol



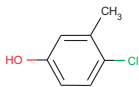
Irgarol 1051



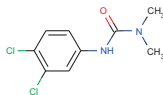
Biocidas-booster biocidas



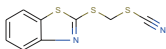
Tiram



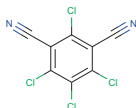
4-Chloro-meta-cresol



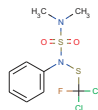
Diurón



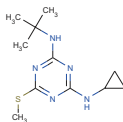
TCMTB



Clorotalonil



Diclofluanid



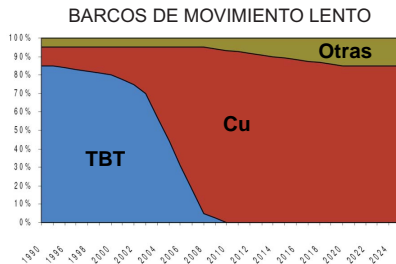
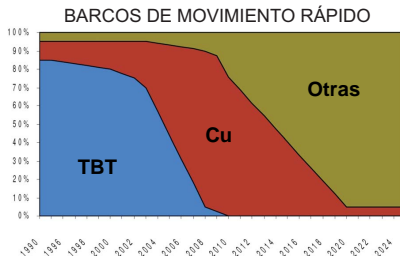
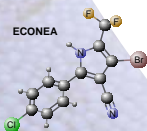
Irgarol 1051

- Primeros datos 1993 (Irgarol 1051).
- Detectados en puertos españoles: Irgarol 1051, Diurón y Diclofluanid junto a sus productos de degradación.



Futuro y alternativas

- Nuevos biocidas: TPBP, Capsaicina, EconeTM, Medetomidina.
- Agentes antiincrustantes naturales: corales, esponjas, cetáceos,...
- Pinturas autopulimentables a base de siliconas y fluoropolímeros.
- Antifouling ultrasónicos.



Extracción-agua de mar

Necesidad de una alta preconcentración:



Extracción-agua de mar

Necesidad de una alta preconcentración:

- Extracción Líquido-Líquido (LLE):
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes.
 - Elevado consumo de tiempo.
 - Aparatosidad-dificultad para automatizar.



Extracción-agua de mar

Necesidad de una alta preconcentración:

- Extracción Líquido-Líquido (LLE):
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes.
 - Elevado consumo de tiempo.
 - Aparatosidad-dificultad para automatizar.
- Extracción en fase sólida (SPE):
 - Ventajas:
 - Menor volumen de disolventes.
 - Gran variedad de fases sólidas y formatos.
 - Menor consumo de tiempo.
 - Fácil automatización.



Extracción-agua de mar

Necesidad de una alta preconcentración:

- Extracción Líquido-Líquido (LLE):
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes.
 - Elevado consumo de tiempo.
 - Aparatosidad-dificultad para automatizar.
 - Extracción en fase sólida (SPE):
 - Ventajas:
 - Menor volumen de disolventes.
 - Gran variedad de fases sólidas y formatos.
 - Menor consumo de tiempo.
 - Fácil automatización.



Extracción-agua de mar

Necesidad de una alta preconcentración:

- Extracción Líquido-Líquido (LLE):
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes.
 - Elevado consumo de tiempo.
 - Aparatosidad-dificultad para automatizar.
 - Extracción en fase sólida (SPE):
 - Ventajas:
 - Menor volumen de disolventes.
 - Gran variedad de fases sólidas y formatos.
 - Menor consumo de tiempo.
 - Fácil automatización.
 - Variables a optimizar.
 - Fase sólida.
 - Volumen de muestra.
 - Lavado.
 - Elución.



Extracción-agua de mar

Necesidad de una alta preconcentración:

- Extracción Líquido-Líquido (LLE):
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes.
 - Elevado consumo de tiempo.
 - Aparatosidad-dificultad para automatizar.
 - Extracción en fase sólida (SPE):
 - Ventajas:
 - Menor volumen de disolventes.
 - Gran variedad de fases sólidas y formatos.
 - Menor consumo de tiempo.
 - Fácil automatización.
 - Variables a optimizar.
 - Fase sólida.
 - Volumen de muestra.
 - Lavado.
 - Elución.
 - Otras alternativas: SPME, SME, inmunosorbentes...



Extracción-sedimentos

- Técnicas convencionales: Soxhlet y ultrasonidos.
- Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes y/o tiempo.
 - Técnicas tediosas.



Extracción-sedimentos

- Técnicas convencionales: Soxhlet y ultrasonidos.
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes y/o tiempo.
 - Técnicas tediosas.
- Extracción asistida por microondas (MAE):
 - Ventajas:
 - Reducción del tiempo de análisis.
 - Empleo de menores volúmenes de disolventes.
 - Muestras simultáneas.



Extracción-sedimentos

- Técnicas convencionales: Soxhlet y ultrasonidos.
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes y/o tiempo.
 - Técnicas tediosas.
- Extracción asistida por microondas (MAE):
 - Ventajas:
 - Reducción del tiempo de análisis.
 - Empleo de menores volúmenes de disolventes.
 - Muestras simultáneas.



Extracción-sedimentos

- Técnicas convencionales: Soxhlet y ultrasonidos.
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes y/o tiempo.
 - Técnicas tediosas.
- Extracción asistida por microondas (MAE):
 - Ventajas:
 - Reducción del tiempo de análisis.
 - Empleo de menores volúmenes de disolventes.
 - Muestras simultáneas.
 - Variables a optimizar:
 - Disolvente y volumen a emplear.
 - Temperatura-Potencia.
 - Tiempo.
 - Limpieza del extracto.



Extracción-sedimentos

- Técnicas convencionales: Soxhlet y ultrasonidos.
 - Desventajas:
 - Elevado consumo de disolventes y/o tiempo.
 - Técnicas tediosas.
- Extracción asistida por microondas (MAE):
 - Ventajas:
 - Reducción del tiempo de análisis.
 - Empleo de menores volúmenes de disolventes.
 - Muestras simultáneas.
 - Variables a optimizar:
 - Disolvente y volumen a emplear.
 - Temperatura-Potencia.
 - Tiempo.
 - Limpieza del extracto.
- Otras alternativas: SFE.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.
- 2 Metodología analítica para la determinación en sedimentos portuarios mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.
- 2 Metodología analítica para la determinación en sedimentos portuarios mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.
- 3 Muestreo prolongado en varios puertos de la isla de Gran Canaria.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.
- 2 Metodología analítica para la determinación en sedimentos portuarios mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.
- 3 Muestreo prolongado en varios puertos de la isla de Gran Canaria.
- 4 Análisis de las muestras recolectadas.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.
- 2 Metodología analítica para la determinación en sedimentos portuarios mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.
- 3 Muestreo prolongado en varios puertos de la isla de Gran Canaria.
- 4 Análisis de las muestras recolectadas.
- 5 Análisis estadístico e interpretación de los datos.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.
- 2 Metodología analítica para la determinación en sedimentos portuarios mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.
- 3 Muestreo prolongado en varios puertos de la isla de Gran Canaria.
- 4 Análisis de las muestras recolectadas.
- 5 Análisis estadístico e interpretación de los datos.
- 6 Evaluación del riesgo ecológico en las aguas examinadas.



Objetivos

- 1 Metodología analítica para la determinación en agua de mar por SPE-HPLC-DAD y SPE-LC-MS/MS.
- 2 Metodología analítica para la determinación en sedimentos portuarios mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.
- 3 Muestreo prolongado en varios puertos de la isla de Gran Canaria.
- 4 Análisis de las muestras recolectadas.
- 5 Análisis estadístico e interpretación de los datos.
- 6 Evaluación del riesgo ecológico en las aguas examinadas.

Referenciar por primera vez la presencia de estos compuestos en puertos de la isla de Gran Canaria.



Índice

1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

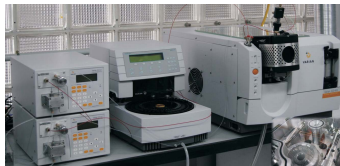
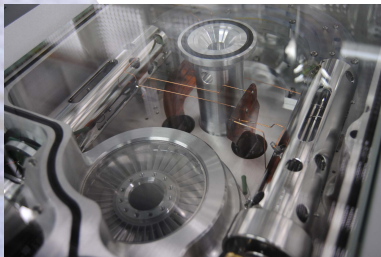
- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos

4 Conclusiones



Aparatos utilizados

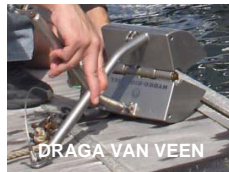
- Microondas.
- Sistema de extracción en fase sólida.
- Cromatógrafo líquido con detector de diodos.
- Cromatógrafo líquido con detector de masas de triple cuadrupolo.



Muestreo

Muestras de agua de mar

- 26 puntos de muestreo.
- Mayo 2007-mayo 2009.
- 337 muestras (155-DAD y 182-MS/MS).
- Filtradas, 4°C, botellas color ámbar, análisis por duplicado.



Muestreo

Muestras de agua de mar

- 26 puntos de muestreo.
- Mayo 2007-mayo 2009.
- 337 muestras (155-DAD y 182-MS/MS).
- Filtradas, 4°C, botellas color ámbar, análisis por duplicado.

Muestras de sedimentos

- 7 puntos de muestreo.
- Enero 2008-mayo 2009.
- 61 muestras.
- Liofilizadas, tamizadas, -18°C, análisis por duplicado.



Muestreo

Muestras de agua de mar

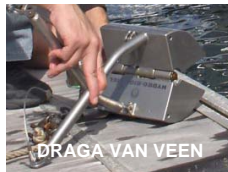
- 26 puntos de muestreo.
- Mayo 2007-mayo 2009.
- 337 muestras (155-DAD y 182-MS/MS).
- Filtradas, 4°C, botellas color ámbar, análisis por duplicado.

Muestras de sedimentos

- 7 puntos de muestreo.
- Enero 2008-mayo 2009.
- 61 muestras.
- Liofilizadas, tamizadas, -18°C, análisis por duplicado.

Puertos en Estudio

- Puerto de La Luz, Real Club Náutico de Gran Canaria, Muelle Deportivo (A).



Muestreo

Muestras de agua de mar

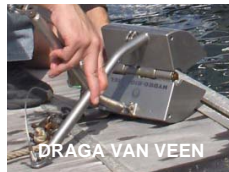
- 26 puntos de muestreo.
- Mayo 2007-mayo 2009.
- 337 muestras (155-DAD y 182-MS/MS).
- Filtradas, 4°C, botellas color ámbar, análisis por duplicado.

Muestras de sedimentos

- 7 puntos de muestreo.
- Enero 2008-mayo 2009.
- 61 muestras.
- Liofilizadas, tamizadas, -18°C, análisis por duplicado.

Puertos en Estudio

- Puerto de La Luz, Real Club Náutico de Gran Canaria, Muelle Deportivo (A).
- Puerto de Mogán (B).



Muestreo

Muestras de agua de mar

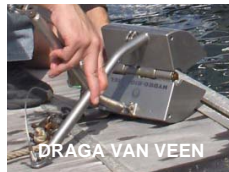
- 26 puntos de muestreo.
- Mayo 2007-mayo 2009.
- 337 muestras (155-DAD y 182-MS/MS).
- Filtradas, 4°C, botellas color ámbar, análisis por duplicado.

Muestras de sedimentos

- 7 puntos de muestreo.
- Enero 2008-mayo 2009.
- 61 muestras.
- Liofilizadas, tamizadas, -18°C, análisis por duplicado.

Puertos en Estudio

- Puerto de La Luz, Real Club Náutico de Gran Canaria, Muelle Deportivo (A).
- Puerto de Mogán (B). Puerto Rico (C).



Muestreo

Muestras de agua de mar

- 26 puntos de muestreo.
- Mayo 2007-mayo 2009.
- 337 muestras (155-DAD y 182-MS/MS).
- Filtradas, 4°C, botellas color ámbar, análisis por duplicado.

Muestras de sedimentos

- 7 puntos de muestreo.
- Enero 2008-mayo 2009.
- 61 muestras.
- Liofilizadas, tamizadas, -18°C, análisis por duplicado.

Puertos en Estudio

- Puerto de La Luz, Real Club Náutico de Gran Canaria, Muelle Deportivo (A).
- Puerto de Mogán (B). Puerto Rico (C). Arguineguín (D).

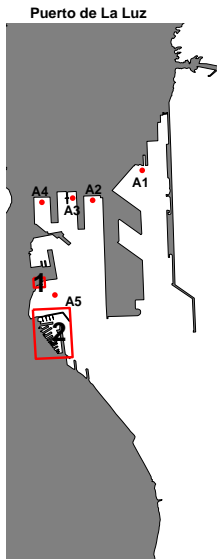


Puertos en estudio

Puerto de la Luz y de Las Palmas de Gran Canaria



- Puerto comercial, pesquero y de pasajeros.
- Localización estratégica.
- 1.5 millones Tn/año de combustibles.
- 400 000 Tn/año pescado congelado.
- 60 000 TEUs/año.
- 1.5 millones pasajeros/año.
- 5 puntos para muestras de agua.



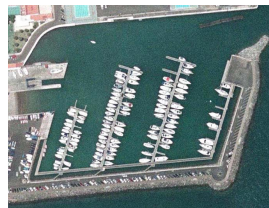
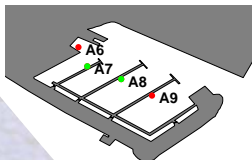
Puertos en estudio

Puerto Deportivo del Real Club Náutico de Gran Canaria

- Puerto deportivo.
- Diversas actividades náuticas.
- Comienzo de la actividad en mayo de 2007.
- 135 atraques.
- 98 % de ocupación en la actualidad.
- 4 para muestras de agua y 2 para sedimentos.



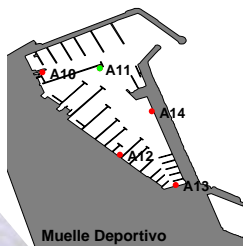
Real Club Náutico de Gran Canaria



Puertos en estudio

Muelle Deportivo

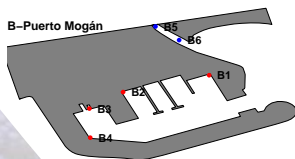
- Dársena deportiva del Puerto de La Luz.
- 1135 atraques.
- Parada de embarcaciones que se preparan para la travesía transatlántica.
- 5 para muestras de agua y 1 para sedimentos.



Puertos en estudio

Puerto de Mogán

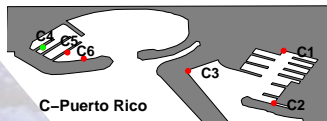
- Puerto deportivo (Este) y pesquero (Oeste).
- 216 atraques.
- 92 % de ocupación.
- 4 para muestras de agua y 2 para sedimentos (en sus proximidades).



Puertos en estudio

Puerto Deportivo de Puerto Rico

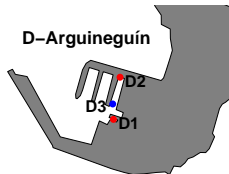
- Dos dársenas deportivas bien diferenciadas (Puerto Base-Este y Puerto Escala-Oeste).
- 531 atraques (319 Puerto Base, 212 Puerto Escala).
- 99 % de ocupación.
- 6 para muestras de agua (3 Puerto Base y 3 Puerto Escala) y 1 para sedimentos (Puerto Escala).



Puertos en estudio

Puerto de Arguineguín

- Puerto pesquero.
- 30 000 m² área de servicios.
- 2 para muestras de agua y 1 para sedimentos.



Índice

1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

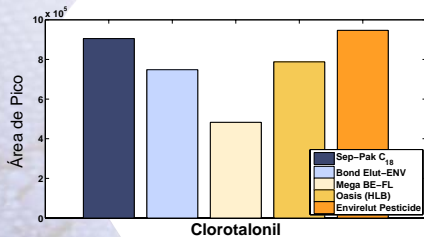
- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos

4 Conclusiones

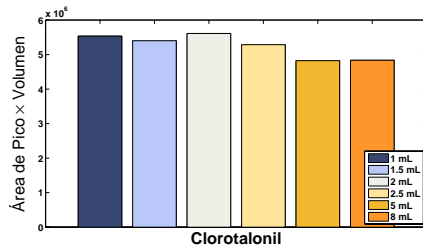


Parámetros SPE

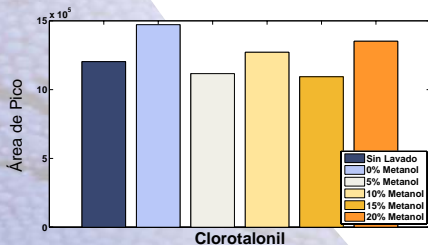
Fase sólida



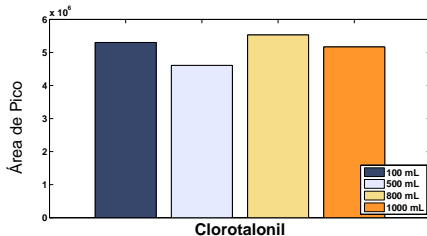
Volumen de elución



Lavado

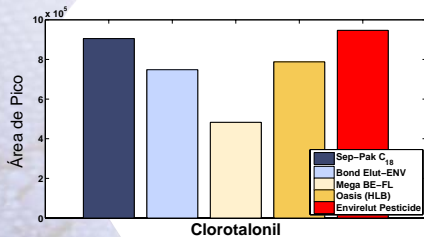


Volumen de muestra

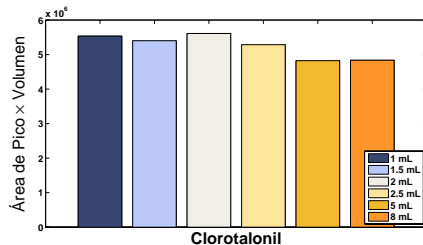


Parámetros SPE

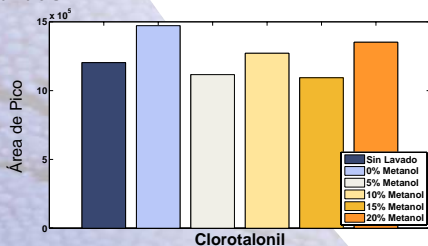
Fase sólida



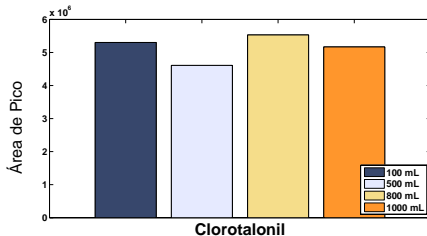
Volumen de elución



Lavado

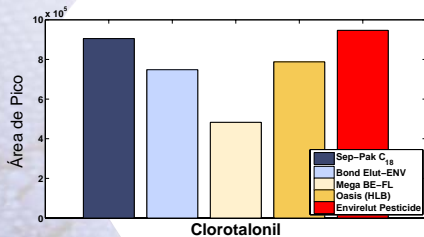


Volumen de muestra

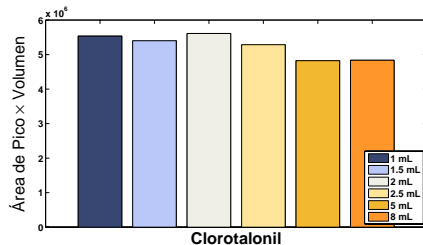


Parámetros SPE

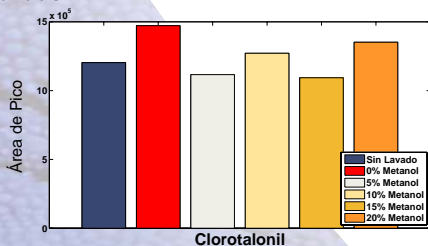
Fase sólida



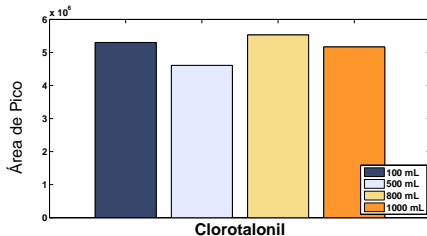
Volumen de elución



Lavado

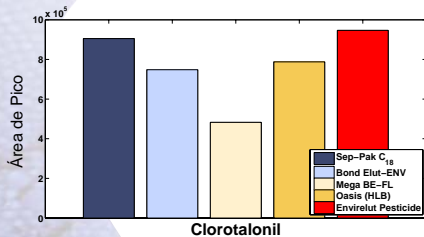


Volumen de muestra

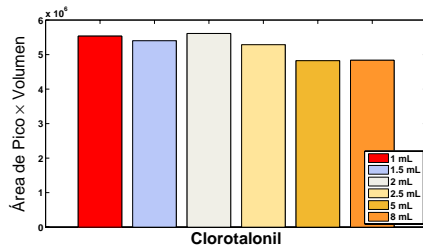


Parámetros SPE

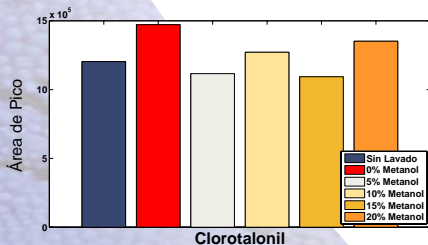
Fase sólida



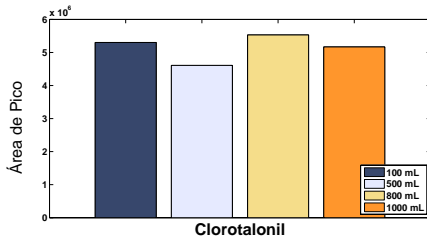
Volumen de elución



Lavado

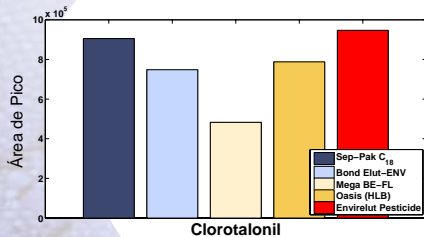


Volumen de muestra

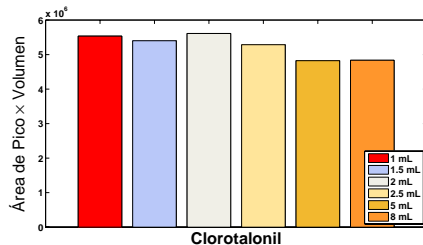


Parámetros SPE

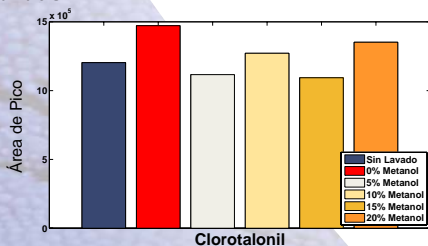
Fase sólida



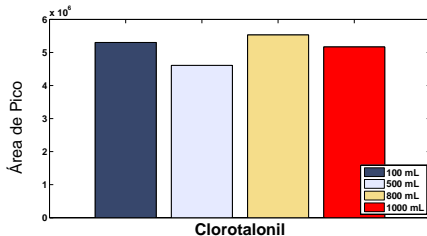
Volumen de elución



Lavado



Volumen de muestra



Parámetros analíticos SPE-HPLC-DAD

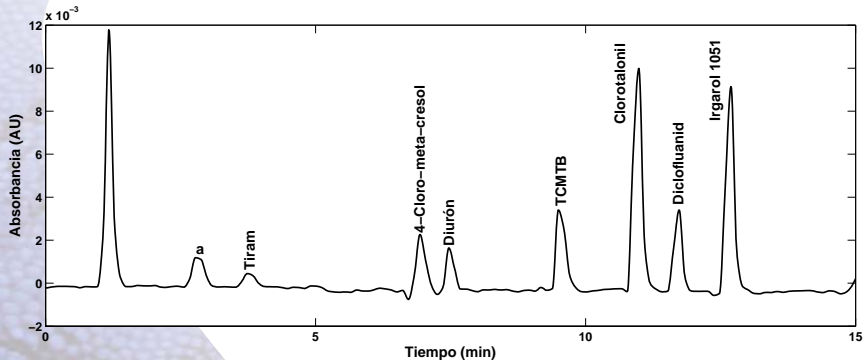


Figura: Cromatograma de una muestra real enriquecida con la mezcla de los biocidas en estudio.



Parámetros analíticos SPE-HPLC-DAD

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante SPE-HPLC.

| Compuesto |
|-----------|
|-----------|

Tiram

4-Cloro-meta-cresol

Diurón

TCMTB

Clorotalonil

Diclofluanid

Irgarol 1051

^an=6. (500 ng/L y 2000 ng/L para Diclofluanid)

^bDesviación estándar relativa.

^cLímite de detección.



Parámetros analíticos SPE-HPLC-DAD

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante SPE-HPLC.

| Compuesto | Recuperación ^a (%) | R.S.D. ^{a,b} (%) |
|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| <i>Tiram</i> | 96.3 | 6.5 |
| <i>4-Cloro-meta-cresol</i> | 103.0 | 5.4 |
| <i>Diurón</i> | 100.5 | 3.5 |
| <i>TCMTB</i> | 84.6 | 4.7 |
| <i>Clorotalonil</i> | 92.2 | 5.9 |
| <i>Diclofluanid</i> | 67.7 | 10.8 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 92.9 | 3.8 |

^an=6. (500 ng/L y 2000 ng/L para Diclofluanid)

^bDesviación estándar relativa.

^cLímite de detección.



Parámetros analíticos SPE-HPLC-DAD

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante SPE-HPLC.

| Compuesto | Recuperación ^a (%) | R.S.D. ^{a,b} (%) | L.O.D. ^c (ng/L) |
|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| <i>Tiram</i> | 96.3 | 6.5 | 21.9 |
| <i>4-Cloro-meta-cresol</i> | 103.0 | 5.4 | 74.8 |
| <i>Diurón</i> | 100.5 | 3.5 | 37.5 |
| <i>TCMTB</i> | 84.6 | 4.7 | 7.4 |
| <i>Clorotalonil</i> | 92.2 | 5.9 | 9.5 |
| <i>Diclofluanid</i> | 67.7 | 10.8 | 415.4 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 92.9 | 3.8 | 31.3 |

^an=6. (500 ng/L y 2000 ng/L para Diclofluanid)

^bDesviación estándar relativa.

^cLímite de detección.



Optimización parámetros MS/MS

- *Electrospray* e Ionización en Positivo.
- *Multiple Reaction Monitoring*.
- No se pudo determinar Tiram, Clorotalonil ni 4-Cloro-meta-cresol.
- Columna C₁₈, 50mm×2mm y 2.4μm.

Tabla: Iones MS/MS.

| Compuesto | M | Precursor | Cuant. | Conf. |
|-----------|---|-----------|--------|-------|
|-----------|---|-----------|--------|-------|

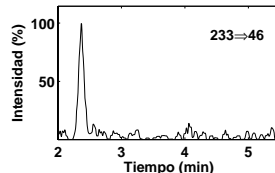
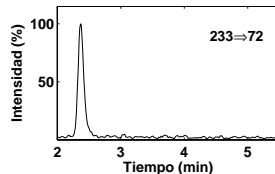
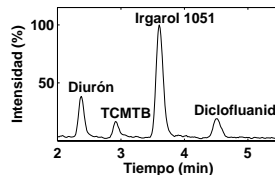


Figura: Muestra enriquecida, 10 ng/L.



Optimización parámetros MS/MS

- *Electrospray* e Ionización en Positivo.
- *Multiple Reaction Monitoring*.
- No se pudo determinar Tiram, Clorotalonil ni 4-Cloro-meta-cresol.
- Columna C_{18} , $50\text{mm} \times 2\text{mm}$ y $2.4\mu\text{m}$.

Tabla: Iones MS/MS.

| Compuesto | M | Precursor | Cuant. | Conf. |
|---------------|-----|-----------|--------|-------|
| <i>Diurón</i> | 232 | 233 | 72 | 46 |

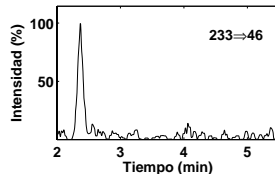
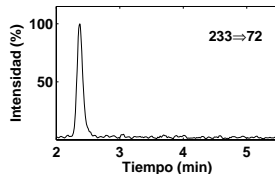
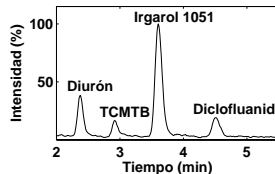


Figura: Muestra enriquecida, 10 ng/L.



Optimización parámetros MS/MS

- *Electrospray* e Ionización en Positivo.
- *Multiple Reaction Monitoring*.
- No se pudo determinar Tiram, Clorotalonil ni 4-Cloro-meta-cresol.
- Columna C_{18} , $50\text{mm} \times 2\text{mm}$ y $2.4\mu\text{m}$.

Tabla: Iones MS/MS.

| Compuesto | M | Precursor | Cuant. | Conf. |
|---------------|-----|-----------|--------|-------|
| <i>Diurón</i> | 232 | 233 | 72 | 46 |
| <i>TCMTB</i> | 238 | 239 | 180 | 136 |

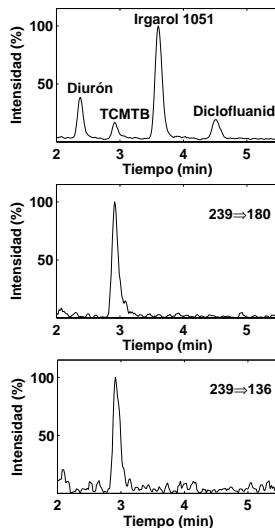


Figura: Muestra enriquecida, 10 ng/L.

Optimización parámetros MS/MS

- *Electrospray* e Ionización en Positivo.
- *Multiple Reaction Monitoring*.
- No se pudo determinar Tiram, Clorotalonil ni 4-Cloro-meta-cresol.
- Columna C₁₈, 50mm×2mm y 2.4μm.

Tabla: Iones MS/MS.

| Compuesto | M | Precursor | Cuant. | Conf. |
|---------------------|-----|-----------|--------|-------|
| <i>Diurón</i> | 232 | 233 | 72 | 46 |
| <i>TCMTB</i> | 238 | 239 | 180 | 136 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 253 | 254 | 198 | 91 |

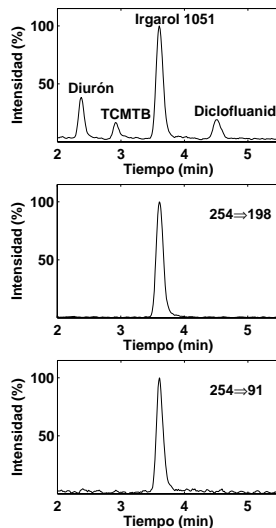


Figura: Muestra enriquecida, 10 ng/L.

Optimización parámetros MS/MS

- *Electrospray* e Ionización en Positivo.
- *Multiple Reaction Monitoring*.
- No se pudo determinar Tiram, Clorotalonil ni 4-Cloro-meta-cresol.
- Columna C_{18} , $50\text{mm} \times 2\text{mm}$ y $2.4\mu\text{m}$.

Tabla: Iones MS/MS.

| Compuesto | M | Precursor | Cuant. | Conf. |
|---------------------|-----|-----------|--------|-------|
| <i>Diurón</i> | 232 | 233 | 72 | 46 |
| <i>TCMTB</i> | 238 | 239 | 180 | 136 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 253 | 254 | 198 | 91 |
| <i>Diclofluanid</i> | 332 | 333 | 123 | 224 |
| | | 224 | | |

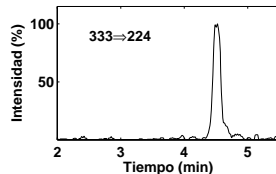
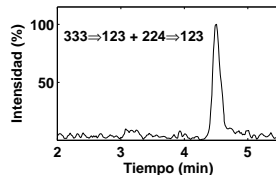
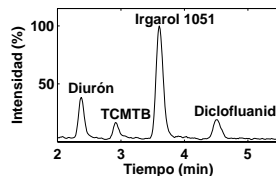


Figura: Muestra enriquecida, 10 ng/L.

Parámetros analíticos SPE-LC-MS/MS

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante SPE-LC-MS/MS.

Compuesto

Diurón

TCMTB

Irgarol 1051

Diclofluanid

^aRecuperación (n=6, 5ng/L).

^bDesviación estándar relativa (n=6, 5ng/L).

^cLímite de detección. (S/N=3).

^dLímite de cuantificación. (S/N=10).

- Mejora sustancial de la cuantificación y confirmación.
- Adecuado para la determinación en muestras.



Parámetros analíticos SPE-LC-MS/MS

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante SPE-LC-MS/MS.

| Compuesto | Recup. ^a (%) | R.S.D. ^b (%) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i>Diurón</i> | 83.7 | 4.2 |
| <i>TCMTB</i> | 79.3 | 6.8 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 78.9 | 2.5 |
| <i>Diclofluanid</i> | 81.8 | 6.0 |

^aRecuperación (n=6, 5ng/L).

^bDesviación estándar relativa (n=6, 5ng/L).

^cLímite de detección. (S/N=3).

^dLímite de cuantificación. (S/N=10).

- Mejora sustancial de la cuantificación y confirmación.
- Adecuado para la determinación en muestras.



Parámetros analíticos SPE-LC-MS/MS

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante SPE-LC-MS/MS.

| Compuesto | Recup. ^a (%) | R.S.D. ^b (%) | L.O.D. ^c (ng/L) | L.O.Q. ^d (ng/L) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <i>Diurón</i> | 83.7 | 4.2 | 0.1 | 0.4 |
| <i>TCMTB</i> | 79.3 | 6.8 | 0.2 | 0.5 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 78.9 | 2.5 | 0.1 | 0.3 |
| <i>Diclofluanid</i> | 81.8 | 6.0 | 0.1 | 0.3 |

^aRecuperación (n=6, 5ng/L).

^bDesviación estándar relativa (n=6, 5ng/L).

^cLímite de detección. (S/N=3).

^dLímite de cuantificación. (S/N=10).

- Mejora sustancial de la cuantificación y confirmación.
- Adecuado para la determinación en muestras.



Muestras, mayo 2007-marzo 2008 (DAD)

Diurón

- Presente en el 51.6 %.
- 37.7 ng/L-635.2 ng/L.
- Club Náutico a partir de septiembre de 2007, 87.5 %.

Tabla: Parámetros estadísticos descriptivos de los niveles de Diurón por puerto.

| Puerto | Presencia (%) | Min.-Max. (ng/L) | Media (ng/L) |
|-------------------------|---------------|------------------|--------------|
| <i>Puerto de La Luz</i> | 36.7 | 40.3-191.4 | 67.9 |
| <i>Club Náutico</i> | 58.3 | 37.7-384.6 | 109.5 |
| <i>Muelle Deportivo</i> | 70.0 | 42.2-635.2 | 107.4 |
| <i>Mogán</i> | 50.0 | 39.3-96.7 | 53.4 |
| <i>Puerto Rico</i> | 41.7 | 38.3-207.3 | 63.5 |
| <i>Arguineguín</i> | 66.7 | 50.5-100.1 | 65.6 |



Muestras, mayo 2007-marzo 2008 (DAD)

Diurón

- Presente en el 51.6 %.
- 37.7 ng/L-635.2 ng/L.
- Club Náutico a partir de septiembre de 2007, 87.5 %.

Tabla: Parámetros estadísticos descriptivos de los niveles de Diurón por puerto.

| Puerto | Presencia (%) | Min.-Max. (ng/L) | Media (ng/L) |
|-------------------------|---------------|------------------|--------------|
| <i>Puerto de La Luz</i> | 36.7 | 40.3-191.4 | 67.9 |
| <i>Club Náutico</i> | 58.3 | 37.7-384.6 | 109.5 |
| <i>Muelle Deportivo</i> | 70.0 | 42.2-635.2 | 107.4 |
| <i>Mogán</i> | 50.0 | 39.3-96.7 | 53.4 |
| <i>Puerto Rico</i> | 41.7 | 38.3-207.3 | 63.5 |
| <i>Arguineguín</i> | 66.7 | 50.5-100.1 | 65.6 |



Muestras, mayo 2007-marzo 2008 (DAD)

Diurón

- Presente en el 51.6 %.
- 37.7 ng/L-635.2 ng/L.
- Club Náutico a partir de septiembre de 2007, 87.5 %.

Tabla: Parámetros estadísticos descriptivos de los niveles de Diurón por puerto.

| Puerto | Presencia (%) | Min.-Max. (ng/L) | Media (ng/L) |
|-------------------------|---------------|------------------|--------------|
| <i>Puerto de La Luz</i> | 36.7 | 40.3-191.4 | 67.9 |
| <i>Club Náutico</i> | 58.3 | 37.7-384.6 | 109.5 |
| <i>Muelle Deportivo</i> | 70.0 | 42.2-635.2 | 107.4 |
| <i>Mogán</i> | 50.0 | 39.3-96.7 | 53.4 |
| <i>Puerto Rico</i> | 41.7 | 38.3-207.3 | 63.5 |
| <i>Arguineguín</i> | 66.7 | 50.5-100.1 | 65.6 |

Irgarol 1051

- 5.8 %, determinación esporádica.
- 31.7ng/L-56.8 ng/L.



Muestras, mayo 2008-mayo 2009 (LC-MS/MS)

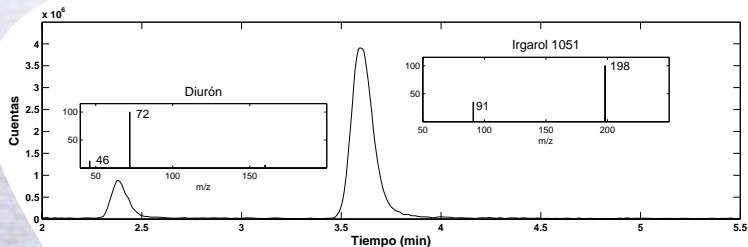


Figura: Cromatograma TIC, muestra A7 (Club Náutico, Noviembre 2008).

- 100 % Irgarol 1051 y 99.4 % Diurón.
- Diurón 2.3 ng/L y 203.6 ng/L, 34.5 ng/L de media y 70.7 ng/L para 90 %.
- Irgarol 1051 2.4 ng/L y 146 ng/L, 24.8 ng/L de media y 49.9 ng/L para 90 %.
- No se detectó la presencia de TCMTB ni de Diclofluanid.
- Análisis estadístico: ANOVA y ANOVA no paramétrico.



Muestras, mayo 2008-mayo 2009 (LC-MS/MS)

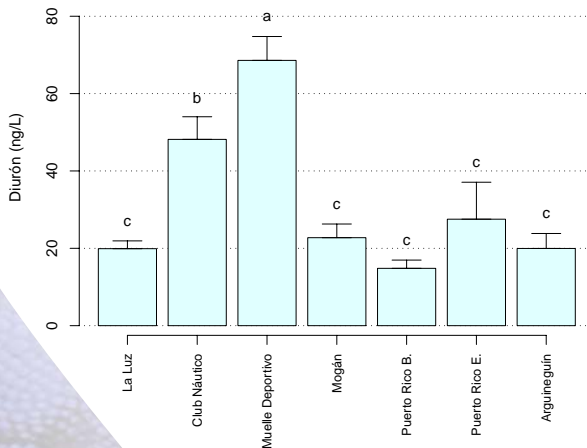


Figura: Diurón, comparación entre puertos.

- Similitud con resultados previos.
- Muelle Deportivo y Club Náutico (48.2 ng/L).



Muestras, mayo 2008-mayo 2009 (LC-MS/MS)

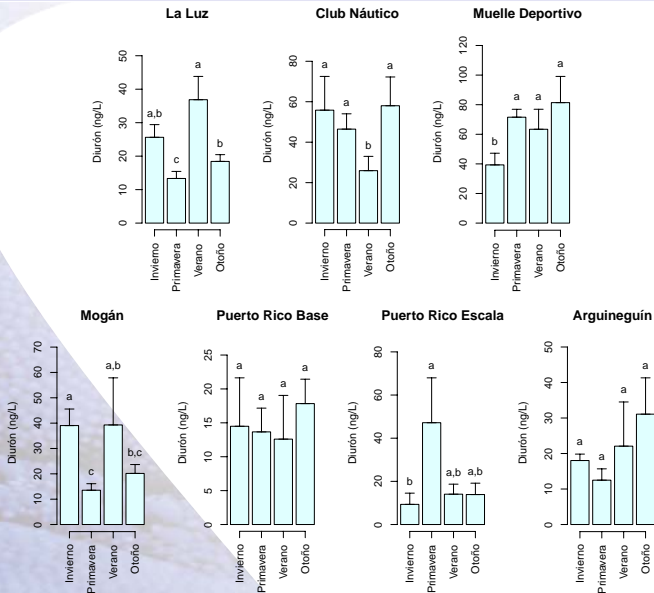


Figura: Diurón, comportamiento estacional.



Muestras, mayo 2008-mayo 2009 (LC-MS/MS)

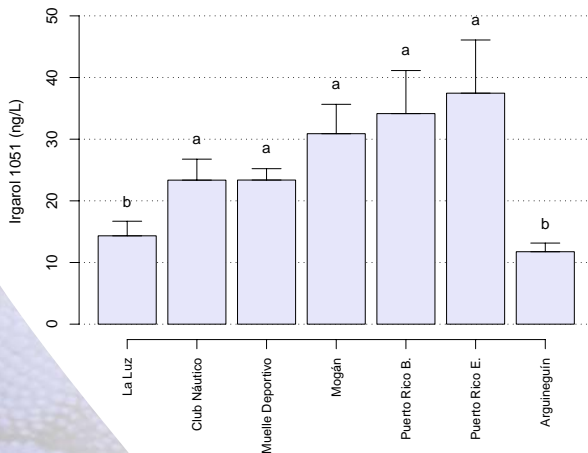


Figura: Irgarol 1051, comparación entre puertos.

- Puertos deportivos.
- Puerto de La Luz y Puerto de Arguineguín (<15ng/L).



Muestras, mayo 2008-mayo 2009 (LC-MS/MS)

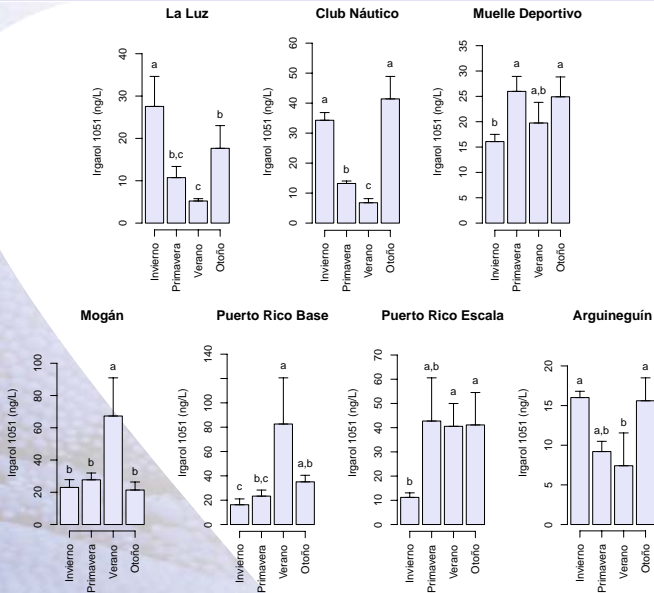
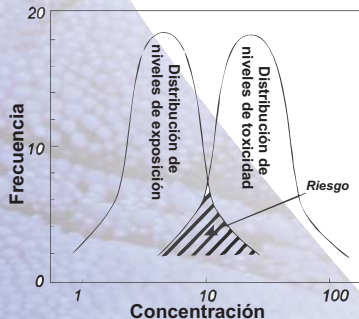


Figura: Irgarol 1051, comportamiento estacional.



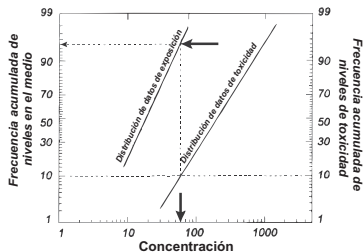
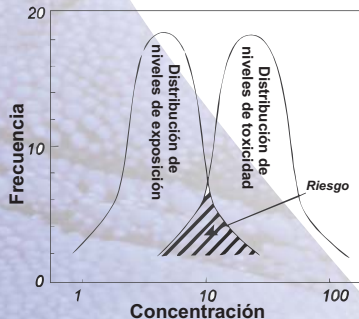
Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA

- Implementado por EPA.
- Medida más realista del riesgo.
- Evaluación sobre poblaciones, comunidades y ecosistemas.
- Empleo de umbrales 5 y 10.
- Empleo del área bajo la curva de probabilidad conjunta (JPC).



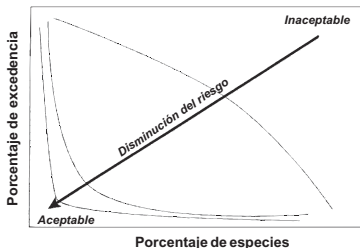
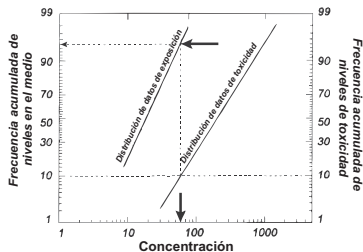
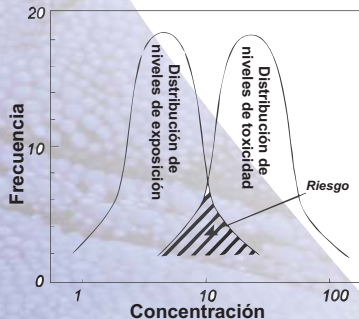
Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA

- Implementado por EPA.
- Medida más realista del riesgo.
- Evaluación sobre poblaciones, comunidades y ecosistemas.
- Empleo de umbrales 5 y 10.
- Empleo del área bajo la curva de probabilidad conjunta (JPC).

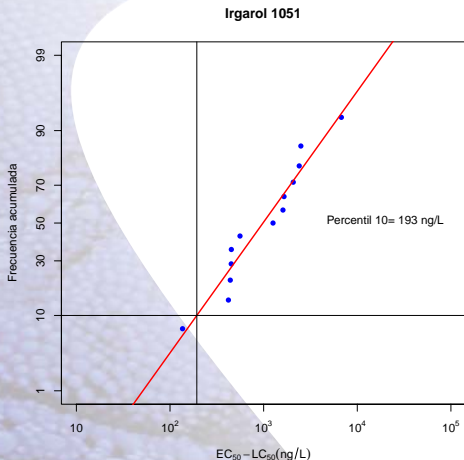


Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA

- Implementado por EPA.
- Medida más realista del riesgo.
- Evaluación sobre poblaciones, comunidades y ecosistemas.
- Empleo de umbrales 5 y 10.
- Empleo del área bajo la curva de probabilidad conjunta (JPC).



Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA



Datos de exposición: mayo2008-mayo2009

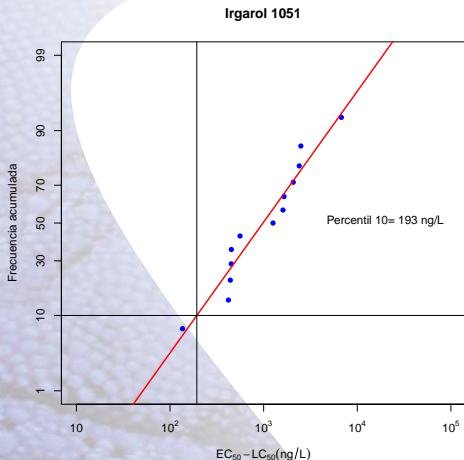
Datos de toxicidad

- Grupo sensible: autótrofos acuáticos.
- Irgarol 1051.
Hall et al.,2009⇒10 %= 193 ng/L.
Landa et al.,2009⇒10 %= 297 ng/L.
- Diurón.
Landa et al.,2009⇒10 %= 4850 ng/L.

Figura: Datos de toxicidad, cálculo del percentil 10.



Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA



Datos de exposición: mayo2008-mayo2009

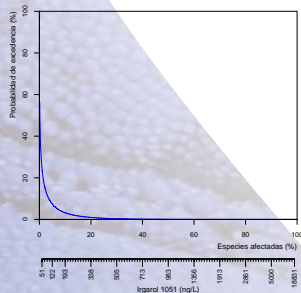
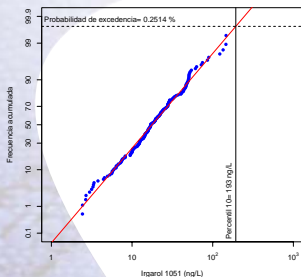
Datos de toxicidad

- Grupo sensible: autótrofos acuáticos.
- Irgarol 1051.
Hall et al.,2009⇒10 %= 193 ng/L.
Landa et al.,2009⇒10 %= 297 ng/L.
- Diurón.
Landa et al.,2009⇒10 %= 4850 ng/L.

Figura: Datos de toxicidad, cálculo del percentil 10.



Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA



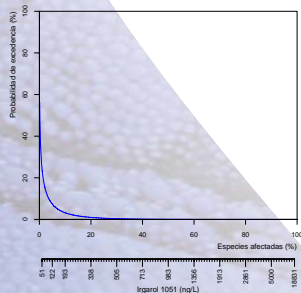
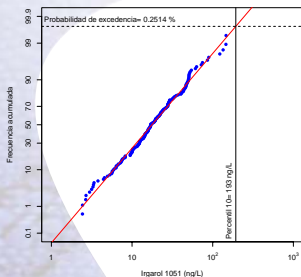
Diurón

- Probabilidades de excedencia <0.01 %.
- Italia hasta 5.49 %.
- Áreas bajo curvas <0.01 %.

Figura: Probabilidad de excedencia y JPC.



Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA



Diurón

- Probabilidades de excedencia <0.01 %.
- Italia hasta 5.49 %.
- Áreas bajo curvas <0.01 %.

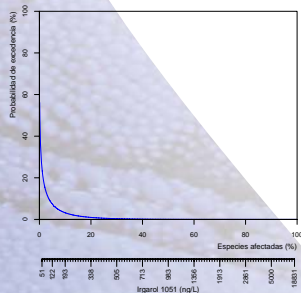
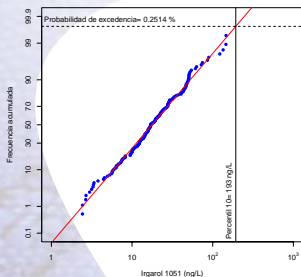
Irgarol 1051

- Probabilidades de excedencia (10 %) <3.5 %.
- Puerto R Escala, 3.2 % (Hall y col.).
- Años 90, puertos deportivos europeos, hasta 24 %.
- Áreas bajo curvas <2 %.

Figura: Probabilidad de excedencia y JPC.



Evaluación probabilística del riesgo ecológico, PRA



Diurón

- Probabilidades de excedencia <0.01 %.
- Italia hasta 5.49 %.
- Áreas bajo curvas <0.01 %.

Irgarol 1051

- Probabilidades de excedencia (10 %) <3.5 %.
- Puerto R Escala, 3.2 % (Hall y col.).
- Años 90, puertos deportivos europeos, hasta 24 %.
- Áreas bajo curvas <2 %.

Riesgo aceptable

Figura: Probabilidad de excedencia y JPC.



Índice

1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos

4 Conclusiones



Parámetros MAE-SPE

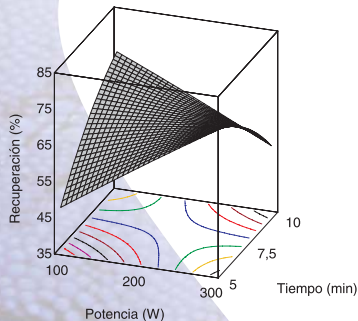


Figura: Superficie de respuesta para el TCMTB.

Masa: 1g de muestra.

Ensayos prelimiaries

- MAE disolvente: metanol.
- Dilución: 1/10 (metanol/agua, v/v). Evitar competencias con fase sólida. Preconcentración a 1 mL.



Parámetros MAE-SPE

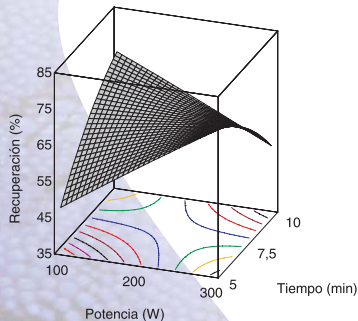


Figura: Superficie de respuesta para el TCMTB.

Masa: 1g de muestra.

Ensayos prelimiares

- MAE disolvente: metanol.
- Dilución: 1/10 (metanol/agua, v/v). Evitar competencias con fase sólida. Preconcentración a 1 mL.

Diseño factorial

- Factores principales
 - Potencia, tiempo y volumen. Diseño factorial 3^2 .
 - Potencia y tiempo \Rightarrow temperatura.
 - Volumen: 10 mL.



Parámetros MAE-SPE

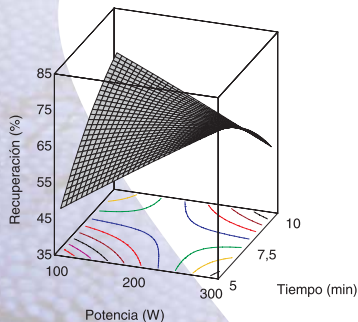


Figura: Superficie de respuesta para el TCMTB.

Masa: 1g de muestra.

Ensayos prelimiaries

- MAE disolvente: metanol.
- Dilución: 1/10 (metanol/agua, v/v). Evitar competencias con fase sólida. Preconcentración a 1 mL.

Diseño factorial

- Factores principales
 - Potencia, tiempo y volumen. Diseño factorial 3^2 .
 - Potencia y tiempo \Rightarrow temperatura.
 - Volumen: 10 mL.
- Superficies de respuesta
 - Potencia y tiempo. Diseño factorial 2^3 .
 - Potencias y tiempos intermedios.
 - 200 W y 6 min.



Parámetros analíticos MAE-SPE-LC-MS/MS

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.

| Compuesto |
|---------------------|
| <i>Diurón</i> |
| <i>TCMTB</i> |
| <i>Irgarol 1051</i> |
| <i>Diclofluanid</i> |

^aRecuperación (n=6, 10 ng/g).

^bDesviación estándar relativa (n=6, 10 ng/g).

^cLímite de detección. (S/N=3).

^dLímite de cuantificación. (S/N=10).



Parámetros analíticos MAE-SPE-LC-MS/MS

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.

| Compuesto | Recup. ^a (%) | R.S.D. ^b (%) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i>Diurón</i> | 99.7 | 5.4 |
| <i>TCMTB</i> | 79.3 | 3.3 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 84.3 | 4.9 |
| <i>Diclofluanid</i> | 76.1 | 6.5 |

^aRecuperación (n=6, 10 ng/g).

^bDesviación estándar relativa (n=6, 10 ng/g).

^cLímite de detección. (S/N=3).

^dLímite de cuantificación. (S/N=10).



Parámetros analíticos MAE-SPE-LC-MS/MS

Tabla: Parámetros analíticos obtenidos mediante MAE-SPE-LC-MS/MS.

| Compuesto | Recup. ^a (%) | R.S.D. ^b (%) | L.O.D. ^c (ng/g) | L.O.Q. ^d (ng/g) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <i>Diurón</i> | 99.7 | 5.4 | 0.2 | 0.7 |
| <i>TCMTB</i> | 79.3 | 3.3 | 0.3 | 1.0 |
| <i>Irgarol 1051</i> | 84.3 | 4.9 | 0.1 | 0.4 |
| <i>Diclofluanid</i> | 76.1 | 6.5 | 0.3 | 1.0 |

^aRecuperación (n=6, 10 ng/g).

^bDesviación estándar relativa (n=6, 10 ng/g).

^cLímite de detección. (S/N=3).

^dLímite de cuantificación. (S/N=10).

- Adecuados para la determinación en muestras.



Muestras

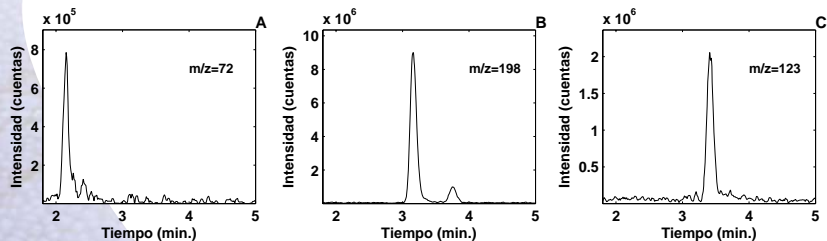
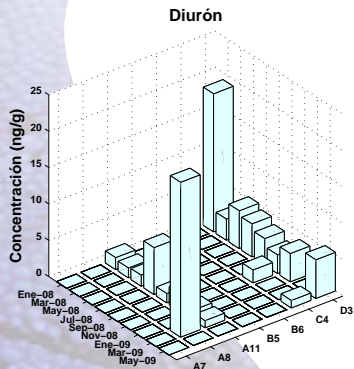


Figura: Cromatograma de los iones de cuantificación, muestra D3 (Arguineguín, Mayo 2009)

- Presencia de Diurón (A), Irgarol 1051 (B) y Diclofluanid (C).



Muestras -Diurón

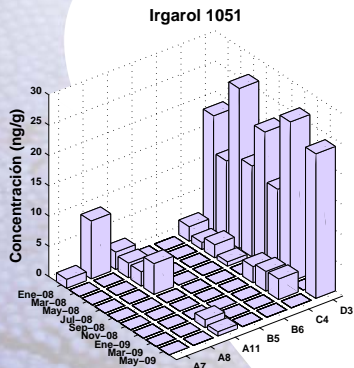


- Concentraciones de hasta 21.3ng/g.
- Relativamente soluble en agua.
- Menores concentraciones que los otros biocidas.
- Menores concentraciones que en otras áreas geográficas.
- Presencia asidua en el Muelle Deportivo y en el puerto de Arguineguín.

Figura: Concentraciones de Diurón halladas en los sedimentos recolectados.



Muestras-Irgarol 1051

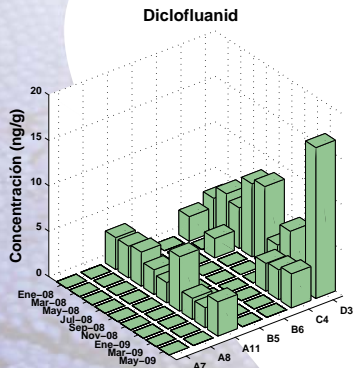


- Concentraciones de hasta 23.9ng/g.
- Relativamente soluble en agua. Menor solubilidad que el Diurón.
- Menores concentraciones que en otras áreas geográficas. Similares a las determinadas en España.
- Presencia asidua en el Muelle Deportivo, en el puerto de Arguineguín y en Puerto Rico.

Figura: Concentraciones de Irgarol 1051 halladas en los sedimentos recolectados.



Muestras-Diclofluanid



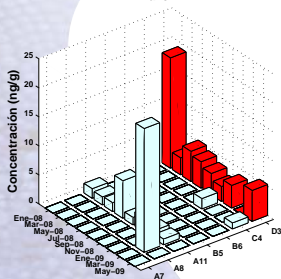
- Concentraciones de hasta 16.6ng/g.
- Elevada adsorción sobre el material particulado.
- Rápida degradación en medio básico.
- Menores concentraciones que en otras áreas geográficas. Similares a las determinadas en España.
- Presencia asidua en el Muelle Deportivo, en el puerto de Arguinegún y en Puerto Rico.

Figura: Concentración de Diclofluanid en sedimentos.

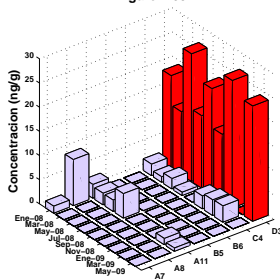


Muestras

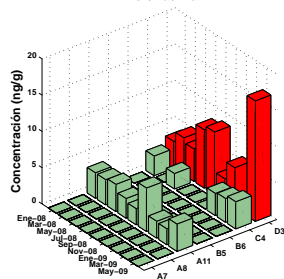
Diurón



Irgarol 1051



Diclofluanid



Presencia de partículas de pintura

- Proximidad del punto de muestreo al área de servicios.



Índice

1 Introducción

- Compuestos antiincrustantes
- Técnicas de extracción y determinación
- Objetivos

2 Experimental

- Aparatos
- Muestreo

3 Resultados y discusión

- Aguas
 - Optimización de una metodología mediante SPE
 - Determinación de biocidas en muestras agua de mar
- Sedimentos
 - Optimización de una metodología mediante MAE-SPE
 - Determinación de biocidas en muestras de sedimentos marinos

4 Conclusiones



Conclusiones



Gracias por la atención prestada

